6,7-Aceperinaphthanone und 2-[6,7-Benzindanyl-(1)]-tetralon-(1)

von

Otto Neuner

aus Bamberg

1963

1963 № 80

6,7-Aceperinaphthanone und

2-[6,7-Benzindanyl-(1)]-tetralon-(1)

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

O t t o N e u n e r
aus Bamberg

Als Dissertation genehmigt von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen-Nürnberg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1963

Dekan: Universitätsprofessor Dr.H.Volz

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.E.Buchta

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.G.Hesse

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1959 bis November 1962 im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.E.Buchta, bin ich für die wertvollen Anregungen und Ratschläge, die hilfreiche Unterstützung, sowie das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Allgemeiner Teil — Seite

Beziehung zwischen krebserzeugenden Kohlenwasserstoffen und Steroiden 1
ang.- und lin.-Steranthren, Dehydro-steranthren 5
3,6-Dimethyl-tetralon-(1) und 2,8-Dimethyl-4,5,6,6a-tetrahydro-6,7-aceperinaphthan-on-(4) 8
4,5,6,6a-Tetrahydro-6,7-aceperinaphthan-on-(4), 3,4- und 6,7-Aceperinaphthan 12
Reformatzky-Synthese zwischen 6,7-Benzindan-on-(1) und Bromessigsäureäthylester 17
IR- und UV-Spektrum des 6,7-Aceperinaphthans .. 20/21
2-[6,7-Benzindanyl-(1)]-tetralon-(1) 21

Experimenteller Teil

Methyl-[m-xylyl]-malonsäure-diäthylester 23
Methyl-[m-xylyl]-malonsäure 24
α-Methyl-β-[m-tolyl]-propionsäure 24
β-Methyl-γ-[m-tolyl]-buttersäure 24
3,6-Dimethyl-tetralon-(1) 26
1-Hydroxy-3,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin 27
2,7-Dimethyl-1,2-dihydro-naphthalin 28
2,7-Dimethyl-naphthalin 28
2-Furfuryliden-3,6-dimethyl-tetralon-(1) 29
γ-Oxo-δ-[3,6-dimethyl-tetralon-(1)-yl-(2)]-valeriansäure 29

Seite

4,10-Dimethyl-3,3a,4,5-tetrahydro-6,7-benzinden-(1,7a)-on-(2)-essigsäure-(1) 30
4,10-Dimethyl-3a,4,5,7a-tetrahydro-6,7-benzindan-essigsäure-(1) (roh) 30
2,8-Dimethyl-4,5,6,6a-tetrahydro-6,7-aceperinaphthan-on-(4) 31
3a,4,5,7a-Tetrahydro-6,7-benzindan-on-(2)-essigsäure-(1) 32
3a,4,5,7a-Tetrahydro-6,7-benzindan-on-(2)-hydrazon-essigsäure-(1)-hydrazid 33
3a,4,5,7a-Tetrahydro-6,7-benzindan-essigsäure-(1) 33
3a,4,5,7a-Tetrahydro-6,7-benzindan-essigsäure-(1)-äthylester 34
4,5,6,6a-Tetrahydro-6,7-aceperinaphthan-on-(4) 34
4-Hydroxy-4,5,6,6a-tetrahydro-6,7-aceperinaphthan 35
3,4-Aceperinaphthan und 6,7-Aceperinaphthan ... 36
6,7-Benzindanyliden-(1)- bzw. 6,7-benzinden-(1)-essigsäure-(1)-äthylester 37
6,7-Benzindanyliden-(1)- bzw. 6,7-benzinden-(1)-essigsäure-(1) 38
1-Hydroxy-6,7-benzindan 38
Di-[6,7-benzindanyl-(1)]-äther 39
6,7-Benzindanyl-(1)-malonsäure-diäthylester ... 39
6,7-Benzindan-essigsäure-(1) 40
9-Oxo-6,7-aceperinaphthan 41
6,7-Aceperinaphthan 41
2-[6,7-Benzindanyl-(1)]-tetralon-(1) 42

A L L G E M E I N E R T E I L

Beziehung zwischen krebserzeugenden Kohlenwasserstoffen und Steroiden

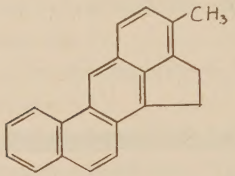
In dem von L.Kennaway und I.Hieger [1] dargestellten 1,2,5,6-Dibenzanthracen wurde erstmals eine chemische Verbindung mit starken cancerogenen Eigenschaften gefunden. Im Jahre 1915 konnten Yamagiwa und Ichikawa [2] zeigen, daß man durch Bepinseln der Haut von Kaninchen mit einer bestimmten Fraktion des Steinkohlenteers Krebs erzeugen kann. Auch das Auftreten des Hautkrebses bei manchen Berufen, besonders bei Teerarbeitern, ließ den Schluß zu, daß für die Krebsentstehung eine ganz bestimmte Substanz des Steinkohlenteers verantwortlich sein müsse. J.W.Cook, L.Hewett und I.Hieger [3] konnten im Jahre 1933 das 3,4-Benzpyren auf Grund seines charakteristischen Fluoreszenzspektrums aus dem Steinkohlenteer isolieren. Dieser stark cancerogene Kohlenwasserstoff erwies sich in vergleichenden Tierversuchen mit einer durch Synthese erhaltenen Probe identisch.

Im gleichen Jahre gelang es H.Wieland und E.Dane [4], sowie J.W.Cook und A.D.Haslewood [5], aus der Deshydroxy-cholsäure - einem Bestandteil der menschlichen Galle - über

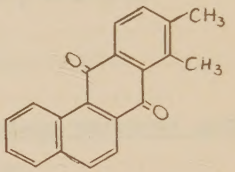
---

1) Brit.med.J. 1930 I, 1044
2) Mitteill.med.Fakultät.Kaiserl.Univ.Tokyo 15, 295 (1915)
3) J.chem.Soc.[London] 1933, 395
4) Hoppe Seylers Z.physiol.Chem. 219, 240 (1933)
5) Chem. and Ind. 38, 758 (1933)

verschiedene Zwischenstufen das 20-Methyl-cholanthren (A) zu erhalten. L.F.Fieser und M.S.Newman [6] kamen von der Cholsäure aus zur gleichen Verbindung. Die Konstitution von A wurde durch verschiedene Synthesen [7], sowie durch dessen oxydativen Abbau zum 5,6-Dimethyl-1,2-benzanthrachinon (B) [8] gesichert.



A



B

Die enge Verwandtschaft des 20-Methyl-cholanthrens zu den Sterinen, den Gallensäuren, den Hormonen der Nebennierenrinde, den männlichen und weiblichen Sexualhormonen und den Provitaminen D veranlaßte J.W.Cook [9], die Frage zu stellen, ob im Körper unter zellmöglichen Bedingungen mit einem Übergang der Steroide - als Folge eines fehlgeleiteten Stoffwechsels - in cancerogene Verbindungen zu rechnen sei. Für die experimentelle Prüfung dieser Frage würden sich drei Möglichkeiten ergeben [10]:

a) Die Isolierung lipoidlöslicher, endogener cancerogener Verbindungen aus krankem Gewebe, was aber bisher noch

---

6) J.Amer.chem.Soc. 57, 961 (1935)

7) z.B. L.F.Fieser u. A.M.Seligman, J.Amer.chem.Soc. 57, 228 (1935); ebenda 58, 2482 (1936); E.Buchta u. F.Güllich, Chem.Ber. 92, 1366 (1959); E.Buchta u. K.Meyer, Chem.Ber. 95, 213 (1962)

8) J.W.Cook u. A.D.Haslewood, J.chem.Soc.[London] 1934, 428

9) Ber.dtsch.chem.Ges. 69, A 38 (1936); J.chem.Soc.[London] 1950, 2110 (Pedler Lecture)

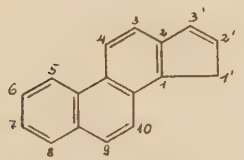
10) H.Dannenberg, Z.Krebsforsch. 62, 217 (1957)

nicht gelungen ist [11].

b) Untersuchungen über die Aromatisierung von Steroiden in vivo und in vitro, denn die Existenz der weiblichen Keimdrüsenhormone Oestron und Equilenin, die einen bzw. zwei aromatische Ringe besitzen, läßt dies als begründet erscheinen [12]. Man kennt auch Beispiele für die Dehydrierung und Aromatisierung einfacher hydroaromatischer Verbindungen in vivo und in vitro [13]. Der Beweis für die Bildung partiell aromatischer Steroide konnte mit Hilfe C-14 markierter Substanzen erbracht werden [14].

c) Die systematische Darstellung von Abwandlungsprodukten der Steroide und ihre Prüfung auf cancerogene Wirksamkeit.

Bei der Darstellung geeigneter Abwandlungsprodukte ist zu überlegen, welche Verbindungen überhaupt möglich sind. Aus den männlichen und weiblichen Sexualhormonen können als Dehydrierungsprodukte nur das 1,2-Cyclopenteno-phenanthren und das $\Delta^{1'}$- bzw. $\Delta^{2'}$-1,2-Cyclopentadieno-phenanthren



C

(C) [15], sowie Mono- und Dimethyl-derivate davon, und das Chrysen erwartet werden [16]. Diese Kohlenwasserstoffe können aus allen Steroiden entstehen, unabhängig davon, welchen Rest das C-Atom 17 trägt. Die Grund-

---

11) siehe A.Butenandt u. H.Dannenberg: "Die Biochemie der Geschwülste", im Handbuch allg. Pathologie 6.Band, 3.Teil (1956)

12) A.Butenandt, Ges.Inn.Med. 55, 342 (1949)

13) F.Dickens, Biochem.Soc.Symposium 5, 66 (1950)

14) H.Wotiz, W.Davis, M.Lemon u. M.Gut, J.Biol.Chem. 222, 487 (1956)

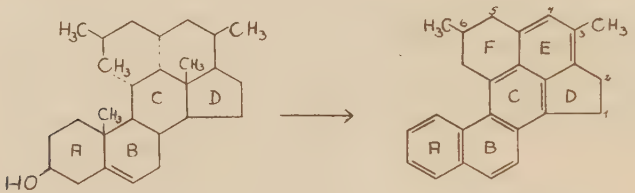
15) H.Dannenberg, D.Dannenberg-von Dresler u. G.Neumann, Liebigs Ann.Chem. 636, 74 (1960)

16) H.Dannenberg, Dtsch.med.Wschr. 83, 1726 (1958)

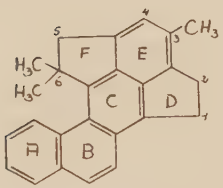
körper dieser Kohlenwasserstoffe haben sich als nicht cancerogen erwiesen, jedoch sind einige Mono- und Dimethyl-derivate des 1,2-Cyclopenteno-phenanthrens [17], des Cyclopentadieno-phenanthrens [18] und des Chrysens [19] cancerogen wirksam.

Bei Steroiden, die am C_{17} eine Seitenkette mit mindestens 5 C-Atomen besitzen, ist bei der Aromatisierung mit der Angliederung eines neuen Ringes E zu rechnen. Dieser Übergang ist in vitro verwirklicht durch die Umwandlung der Gallensäuren [4,5,6] und des Cholesterins [20] in das 20-Methyl-cholanthren.

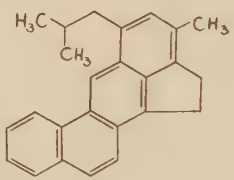
Im Jahre 1939 wies W.Bergmann [21] auf die Entstehung des hypothetischen Kohlenwasserstoffs " Steranthren " (D) aus Cholesterin hin. Es könnte daraus durch doppelten Ring-



D



E



F

17) A.Butenandt u. H.Dannenberg, Arch.Geschwulstforsch. 6, 1 (1953)

18) H.Dannenberg, Z.Krebsforsch. 63, 523 (1960)

19) N.Gough u. W.C.Shoppee, Biochem.J. 54, 630 (1953)

20) W.Rossner, Hoppe Seylers Z.physiol.Chem. 249, 269 (1937)

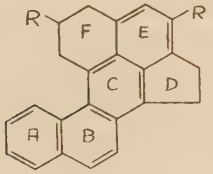
21) Z.Krebsforsch. 48, 546 (1939)

schluß der C_{17}-Seitenkette und nachfolgende Dehydrierung, wobei gleichzeitig Dehydratisierung eintritt, gebildet werden.

E.Buchta und D.Kießling [22] wiesen im Jahre 1959 auf eine andere Möglichkeit des Ringschlusses hin, die zur Bildung eines 3,6,6-Trimethyl-F-norsteranthrens (E) führen würde. Auch wäre an die Entstehung des 18-Isobutyl-20-methyl-cholanthrens (F) zu denken.

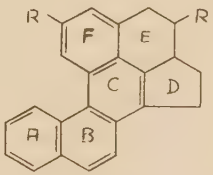
Im Jahre 1950 schlug H.Dannenberg [23] für den nichtsubstituierten hexacyclischen Kohlenwasserstoff den Namen " Steranthren " vor. Die von W.Bergmann postulierte Verbindung wäre dann das 3,6-Dimethyl-steranthren.

Das 3,6-Dimethyl-steranthren kann ebenso wie das Steranthren [24] in zwei isomeren Formen auftreten, und zwar in



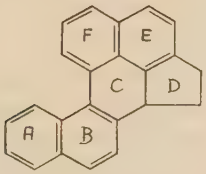
G

R = H
R = CH_3



H

R = H
R = CH_3



J

---

22) siehe Naturwissenschaften 48, 302 (1961)
23) Liebigs Ann.Chem. 568, 100 (1950)
24) H.Dannenberg, Z.Naturforsch. 9b, 16 (1954)

einer lin.-(G) und in einer ang.-Form (H) [25]. Eine weitere Dehydrierung des Steranthrens würde zur Bildung des Dehydro-steranthrens (J) führen, bei dem die vorher beschriebene Isomeriemöglichkeit nicht mehr vorhanden ist [24].

Die Grundkörper der Kohlenwasserstoffe G und H, das Anthracen bzw. Phenanthren, sind noch nicht cancerogen wirksam, sie besitzen aber bereits " cancerophore " Eigenschaften. Durch Substitution mittels " auxocancerogener " Gruppen, z.B. Methylgruppen, oder durch Anellierung weiterer Ringe in geeigneten Stellungen entstehen daraus wirksame cancerogene Substanzen. Das 1,2-Benzanthracen besitzt schon eine schwache cancerogene Wirksamkeit [26]. Führt man aber in die Stellungen 5,6,9 und 10 Methylgruppen ein, so erhält man hochwirksame Verbindungen [27]. Diese Tatsache erklärt die hohe Aktivität des Cholanthrens (5,10-Ace-1,2-benzanthracen) und des 20-Methyl-cholanthrens (6-Methyl-5,10-ace-1,2-benzanthracen), sowie des 1,2,5,6-Dibenzanthracens. Die beiden isomeren Steranthrene müßten als Derivate des 1,2-Benzanthracens bzw. 3,4-Benzphenanthrens stark wirksam sein, da im 1,2-Benzanthracen die Stellungen 5,9 und 10, im 3,4-Benzphenanthren dagegen die Stellungen 1,2 und 1' substituiert sind. Als die wirksamen Stellen des 3,4-Benzphenanthrens haben sich die Stellungen 1 und 2 erwiesen.

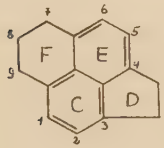
Da aber die Wirksamkeit der Methyl-3,4-benzphenanthrene viel geringer ist als diejenige der Methyl-1,2-benzanthracene [24], kann man folgern, daß die lin.-Form des Steranthrens die wirksamere sein müßte. Auf Grund dieser Tatsache muß auch für die beiden isomeren Dimethyl-steranthrene ein Unterschied in der cancerogenen Aktivität angenommen werden. Für das lin.-3,6-Dimethyl-steranthren wäre demnach eine stärkere, zumindest aber eine gleichstarke cancerogene Aktivität wie für das lin.-Steranthren zu erwarten.

---

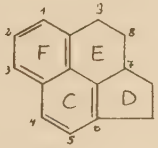
25) H.Dannenberg, Dtsch.med.Wschr. 83, 1726 (1958)
26) P.E.Steiner u. J.H.Edcomb, Cancer Res. 12, 657 (1952)
27) Zusammenfassung: G.M.Badger, Brit.J.Cancer 2, 309 (1948)

Das ang.-Steranthren wurde im Jahre 1955 von H.Dannenberg und D.Dannenberg-von Dresler [28] synthetisiert und erwies sich im Pinselungs- und Injektionstest an der Maus als ebenso wirksam wie 20-Methyl-cholanthren und 3,4-Benzpyren [29]. Der Grundkörper des von E.Buchta und D.Kießling postulierten 3,6,6-Trimethyl-F-norsteranthrens (E) - das F-Norsteranthren - konnte 1962 synthetisiert werden [30].

In den Ringen C,D,E und F des Steranthrens liegt eine Gruppierung vor, wie sie das Aceperinaphthan zeigt. Dem lin.-Steranthren (G) liegt das 3,4-Aceperinaphthan (K), dem ang.-Steranthren (H) das 6,7-Aceperinaphthan (L) zu Grunde.



K



L

Die Darstellung dieser beiden Kohlenwasserstoffe gelang H.Dannenberg und D.Dannenberg-von Dresler [31]. Außerdem stellten L.F.Fieser und J.D.Jones [32], sowie H.Dannenberg und D.Dannenberg-von Dresler [33] das 3,4-Aceperinaphthan (K) noch auf einem anderen Wege dar.

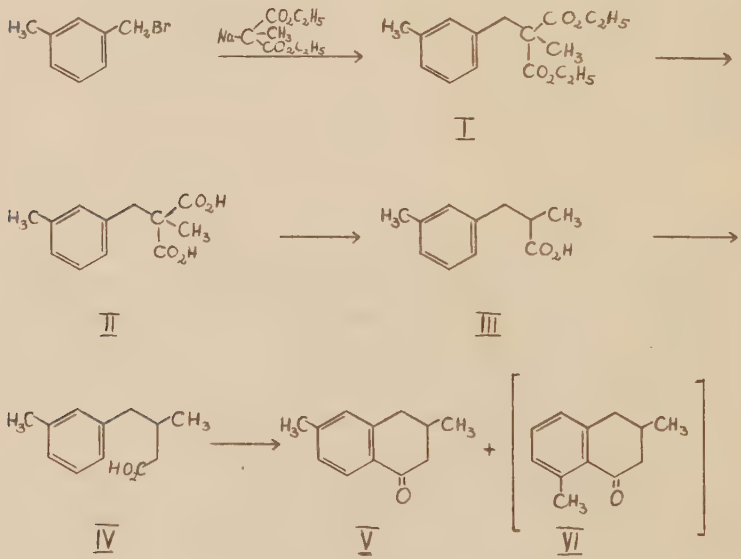
---

28) Liebigs Ann.Chem. 593, 232 (1955)
29) H.Dannenberg, Z.Krebsforsch. 62, 217 (1957)
30) E.Buchta u. D.Kießling, Naturwissenschaften 49, 208 (1962); Dissertation D.Kießling, Universität Erlangen-Nürnberg 1962
31) Liebigs Ann.Chem. 585, 1 (1954)
32) J.Amer.chem.Soc. 64, 1666 (1942)
33) Liebigs Ann.Chem. 585, 23 (1954)

3,6-Dimethyl-tetralon-(1) (V) und 2,8-Dimethyl-4,5,6,6a-tetrahydro-6,7-aceperinaphthan-on-(4) (XIV)

Im ersten Teil der Arbeit wird über die Darstellung des 3,6-Dimethyl-tetralons-(1) (V) und seine Uberfünrung in das 2,8-Dimethyl-4,5,6,6a-tetrahydro-6,7-aceperinaphthan-on-(4) (XIV) berichtet. Von diesem Keton aus, in dem der Teilbezirk C,D,E und F des noch unbekannten ang.-3,6-Dimethyl-steranthrens vorliegt, sollten die Ringe A und B angegliedert werden. Wegen der geringen Gesamtausbeute an XI konnten Versuche zur Angliederung der Ringe A und B vorerst nicht durchgeführt werden.

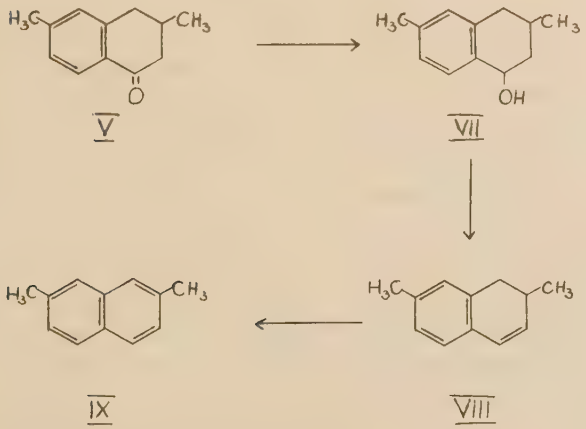
Das noch unbekannt gewesene 3,6-Dimethyl-tetralon-(1) (V) erhielten wir analog einem Weg, den E.Royals und L.Greene,Jr [34] zur Darstellung des 3,5-Dimethyl-tetralons-(1) benutzten.



34) J.org.Chemistry 23, 1437 (1958)

m-Xylylbromid wurde in absol. Toluol mit Na-Methyl-malonsäure-diäthylester zum Methyl-[m-xylyl]-malonsäure-diäthylester (I) umgesetzt, dessen Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge Methyl-[m-xylyl]-malonsäure (II) ergab, die zur α-Methyl-β-[m-tolyl]-propionsäure (III) decarboxyliert wurde. Die Kettenverlängerung von III zur β-Methyl-γ-[m-tolyl]-buttersäure (IV) geschah nach Arndt-Eistert. Es wurden bessere Ausbeuten an IV erzielt durch Überführung des Diazoketons in den Ester und anschließende Verseifung, anstatt sofort aus dem Diazoketon die homologe Säure darzustellen. Die Cyclisierung von IV über das Säurechlorid wurde nach Friedel-Crafts in absol. Benzol mit $SnCl_4$ vorgenommen. Bei diesem Ringschluß sollten eigentlich die beiden strukturisomeren Tetralone, nämlich das gewünschte 3,6-Dimethyl-tetralon-(1) (V) und das 3,8-Dimethyl-tetralon-(1) (VI) entstehen. Wir erhielten aber nur eine definierte Fraktion vom $Sdp._{12}$ 143-148°, die das Tetralon V darstellt. Es ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die zu schwach gelben Kristallen vom Schmp. 39-40° erstarrt und ein bei 151° schmelzendes Oxim bildet.

Der Konstitutionsbeweis des 3,6-Dimetnyl-tetralons-(1) (V) wurde durch die Überführung in das bekannte 2,7-Dimethyl-naphthalin (IX) erbracht.



V VII VIII IX

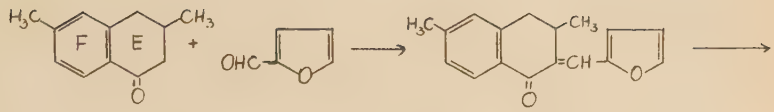
Die Reduktion von V mit $LiAlH_4$ in absol. Äther lieferte 1-Hydroxy-3,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (VII), das durch Kochen mit Acetylchlorid zum 2,7-Dimethyl-1,2-dihydro-naphthalin (VIII) dehydratisiert wurde. Dann wurde mit 10-proz. Pd/Kohle durch 1-stdg. Erhitzen auf 300° zum 2,7-Dimethyl-naphthalin (IX) dehydriert, das durch Sublimation und Umkristallisieren aus 65-proz. Äthanol gereinigt wurde (Schmp. 96-98°). Beim Vorliegen des 3,8-Dimethyl-tetralons-(1) (VI) müßte das 1,6-Dimethyl-naphthalin entstehen (Schmp. -15 bis -17°). Somit kann die Konstitution des 3,6-Dimethyl-tetralons-(1) (V) als gesichert gelten.

In V sind die Ringe E und F vorgebildet. Die Angliederung der Ringe D und C geschah nach der Methode von R.Robinson [35], zur Darstellung des 3',4'-Dioxo-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopenteno-phenanthrens, die auch H.Dannenberg [36] zur Synthese des 4,5,6,6a-Tetrahydro-6,7-aceperinaphthan-ons-(4), sowie V.K.Lakshmanan [37] zur Darstellung des 3-Methyl-4,5,6,6a-tetrahydro-6,7-aceperinaphthanons-(4) benutzt haben.

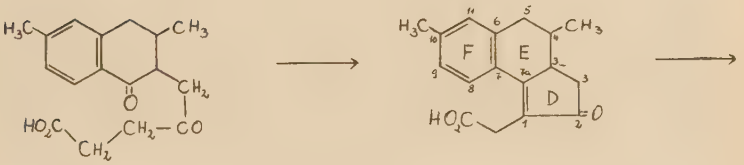
Die Kondensation von V mit Furfurol zum gelb gefärbten 2-Furfuryliden-3,6-dimethyl-tetralon-(1) (X) wurde in 96-proz. Äthanol mit 8-proz. NaOH vorgenommen (Ausbeute 82 %). Die Aufspaltung des Furanringes [38] in X mit Äthanol/konz. HCl lieferte die γ-Oxo-δ-[3,6-dimethyl-tetralon-(1)-yl-(2)]-valeriansäure (XI) in gelben Kristallen vom Schmp. 82-85°. Die Ausbeuten lassen sehr zu wünschen, sie liegen niemals höher als 10 %. Wir erreichten diese Ausbeuten erst, nachdem wir die Spaltung mit etwa 40 g vorgenommen haben. Bei kleineren Substanzmengen (etwa 5 g) konnten wir kein Spaltprodukt isolieren. Es zeigte sich bei fast allen Versuchen, daß die Spaltung des Furanringes

---

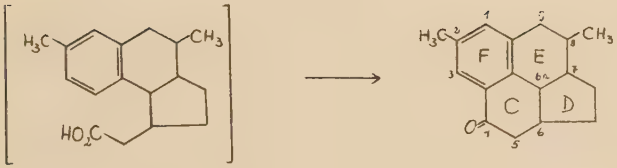
35) A.Koebner u. R.Robinson, J.chem.Soc.[London] 1938, 1994
36) Liebigs Ann.Chem. 585, 15 (1954)
37) Proc.Indian Acad.Sci. 47 A, 369 (1958)
38) siehe W.Marckwald, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 2811 (1887); R.Robinson, J.chem.Soc.[London] 1938, 1390



V X



XI XII



XIII XIV

überhaupt nicht, oder aber nach erfolgter Spaltung sofort eine Verharzung eingetreten sein muß. Dieses Ergebnis stimmt mit einer Beobachtung von H.Dannenberg und S.Läufer [39] überein.

Die Cyclisierung von XI zur 4,10-Dimethyl-3,3a,4,5-tetrahydro-6,7-benzinden-(1,7a)-on-(2)-essigsäure-(1) (XII) wird durch 1-stdg. Kochen mit 2-proz. wäßriger KOH-Lösung erreicht. Ihre Überführung in die 4,10-Dimethyl-3a,4,5,7a-tetrahydro-6,7-benzindan-essigsäure-(1) (XIII) wurde in

---

39) Chem.Ber. 89, 2242 (1956)

zwei Stufen durchgeführt. Zuerst hydrierten wir in absol. Äthanol mit Woodward-Katalysator ($PdO/SrCO_3$) [40]. Die erhaltene ölige Säure konnte nicht in kristalliner Form erhalten werden und wurde sofort nach Clemmensen-Martin reduziert. Die auf diese Weise ernaltene ölige Säure XIII cyclisierten wir ohne weitere Reinigung mit wasserfreier Flußsäure. Die Aufarbeitung nach der Cyclisierung bereitete einige Schwierigkeiten, da das Keton wahrscheinlich noch mit Ausgangsprodukt XII verunreinigt war. Durch Destillation im Säbelkolben, Umkristallisieren aus 65-proz. Methanol und nachfolgende Trennung mittels Dünnschichtchromatographie konnten wir 6 mg des Ketons XIV in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 121-124° erhalten; der Schmp. des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons liegt bei 280° (Zers.).

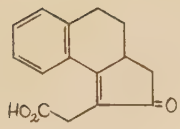
4,5,6,6a-Tetrahydro-6,7-aceperinaphthan-on-(4) (XIX), 3,4-Aceperinaphthan (XXI) und 6,7-Aceperinaphthan (XXII)

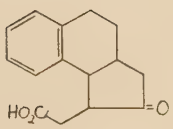
Im zweiten Teil der Arbeit wird die Darstellung des 4,5,6,6a-Tetrahydro-6,7-aceperinaphthan-on-(4) (XIX) beschrieben, welches als Schlüsselsubstanz für eine neue Synthese des ang.-Steranthrens betrachtet werden kann. Aus XIX wurde durch $LiAlH_4$-Reduktion der Alkohol XX und nachfolgende Dehydrierung, wobei gleichzeitig Dehydratisierung eintrat, ein Gemisch der Aceperinaphthane XXI und XXII erhalten.

Als Ausgangsprodukt wird die nach H.Dannenberg [36] dargestellte 3,3a,4,5-Tetrahydro-6,7-benzinden-(1,7a)-on-(2)-essigsäure-(1) verwendet. Ihre Überführung in die 3a,4,5,7a-Tetrahydro-6,7-benzindan-essigsäure-(1) (XVII) geschieht in zwei Stufen. In der ersten wird in absol. Äthanol mit Woodward-Katalysator zur 3a,4,5,7a-Tetrahydro-6,7-benzindan-

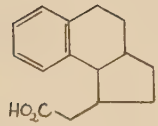
---

40) J.Amer.chem.Soc. 74, 4238 (1952)

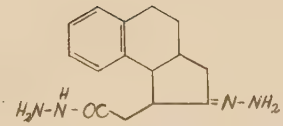




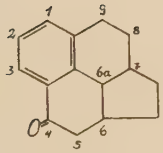
XV



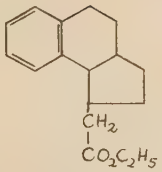
XVII



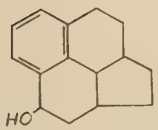
XVI



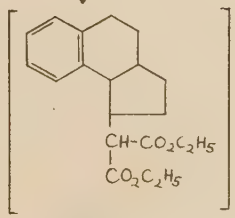
XIX



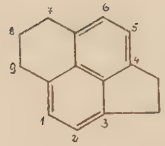
XVIII



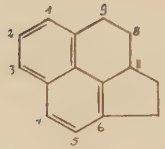
XX



XVIII a



XXI (= K)



XXII (= L)

on-(2)-essigsäure-(1) (XV) hydriert. Die Reduktion zur Säure XVII wurde nach Clemmensen-Martin vorgenommen. Wir versuchten auch die Reduktion nach der Methode von G.Lock [41]. Durch Erhitzen von XV mit überschüssigem 80-proz. Hydrazinhydrat auf 150° konnten wir nicht das entsprechende Pyridazinon-Derivat erhalten, sondern das 3a,4,5,7a-Tetrahydro-6,7-benzindan-on-(2)-hydrazon-essigsäure-(1)-hydrazid (XVI). Die übliche Veresterung von XVII mit absol. Äthanol ergab den 3a,4,5,7a-Tetrahydro-6,7-benzindan-essigsäure-(1)-äthylester (XVIII).

Die Kondensation von XVIII mit Oxalsäure-diäthylester und anschließende Decarbonylierung zum substituierten Malonester XVIIIa gelang nicht. Wir versuchten die Methode nach K.v.Auwers und K.Möller [42], sowie L.F.Fieser und S.Hershberg [43] mit K-Äthylat, Oxalsäure-diäthylester und verschiedener Erhitzungsdauer. Bei der Aufarbeitung konnten wir nur Ausgangsprodukt XVIII und einen Teil als Säure XVII zurückgewinnen, die durch Verseifung entstanden sein mußte. Nimmt man an Stelle des Äthers den höher siedenden Di-n-butyl-äther, so tritt ebenfalls keine Reaktion mit dem Oxalester ein. Versuche, die Kondensation mit K-tert.-butylat in absol. Di-n-butyl-äther zu erreichen, lieferten wiederum die Ausgangsprodukte zurück.

Wir haben dann die durch Destillation gereinigte Säure XVII mit wasserfreier Flußsäure in das 4,5,6,6a-Tetrahydro-

---

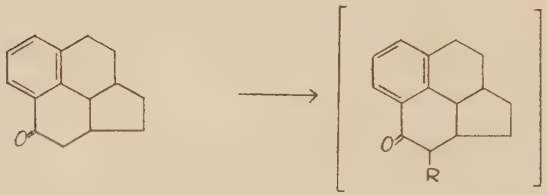
41) Öster.Chem.Zeit. 51, 78 (1950)

42) J.pr. 217, 138 (1925)

43) J.Amer.chem.Soc. 57, 1851 (1935)

6,7-aceperinaphthan-on-(4) (XIX) übergeführt. H.Dannenberg [36] erhielt XIX, indem er 3,3a,4,5-Tetrahydro-6,7-benzinden-(1,7a)-on-(2)-essigsäure-(1) mit PdO-Katalysator in absol. Äthanol und Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO_4 in einer Stufe zur Säure XVII hydrierte. Diese Säure wurde dann ohne weitere Reinigung über ihr Säurechlorid mit $SnCl_4$ in absol. Benzol cyclisiert und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Methanol einen Schmp. von 82°. Unsere Verbindung hatte nach der Destillation und dem Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure einen Schmp. von 107-109°, und bildete ein bei 257-259° schmelzendes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Durch Reduktion von XIX mit $LiAlH_4$ in absol. Tetrahydrofuran wurde das 4-Hydroxy-4,5,6,6a-tetrahydro-6,7-aceperinaphthan (XX) erhalten. Durch Dehydrierung mit 30-proz. Pd/Kohle bei 270°, wobei gleichzeitig Dehydratisierung eintrat, entstand nach dem Aufnehmen des Rohprodukts in absol. Benzol eine tief dunkelgrüne Lösung, die nach dem Chromatographieren an bas. Al_2O_3 (Woelm, Akt.-Stufe 1) eine schwach gelb gefärbte Lösung ergab, in der die beiden Aceperinaphthane enthalten waren. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben schwach gelbe Kristalle. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhielten wir das 3,4-Aceperinaphthan (XXI) in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 120,5-122°. Aus den Mutterlaugen konnte nach dem Abdestillieren des Methanols und einer anschließenden Sublimation das 6,7-Aceperinaphthan (XXII) vom Rohschmelzpunkt 75-85° erhalten werden. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol ergab farblose Kristalle vom Schmp. 82-90°. Der Schmelzpunkt des 6,7-Aceperinaphthans ließ die Vermutung zu, daß die Verbindung mit 3,4-Aceperinaphthan verunreinigt sein könnte. Dies konnten wir mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie zeigen, indem wir die beiden Aceperinaphthane XXI und XXII, sowie das auf anderem Wege (Seite 19/20) dargestellte 6,7-Aceperinaphthan (XXX) nach dem Lösen in Petroläther auf eine Glasplatte mit Silicagel auftrugen. Hierbei zeigte sich, daß nur XXX als einheitlich zu betrachten ist, während XXI und XXII Gemische der beiden Aceperinaphthane darstellen.

Wie berichtet, sollte XIX für eine neue Synthese des ang.-Steranthrens dienen. Wir versuchten, zuerst in die α-Stellung Brom einzuführen. Das zu erwartende α-Bromketon



XIX

R = Br; $-CH_2CO_2R$

$-C_2H_4-C_6H_5$, $-COCO_2CH_3$

war nach dem Aufnehmen in Äther und Abdestillieren des Lösungsmittels nicht kristallin zu erhalten. Versuche, das Rohprodukt sofort mit Na-Malonester umzusetzen, führten nicht zum Ziel. Nach kurzer Zeit trat - auch beim Durchleiten von Stickstoff - eine Dunkelfärbung des Gemisches auf. Nach der Aufarbeitung und Verseifung konnte aus dem Reaktionsgemisch keine substituierte Malonsäure erhalten werden. Eine andere Möglichkeit, in die α-Stellung von XIX die Essigsäuregruppierung einzuführen, sollte die Reaktion mit $NaNH_2$ und Bromessigsäuremethylester bieten. Bereits beim Zutropfen der benzolischen Lösung des Ketons zur Suspension aus $NaNH_2$ in absol. Benzol trat nach wenigen Minuten eine Farbänderung auf, die nach etwa 1 Stde. zu einer Dunkelgrünfärbung führte. Dies konnten wir bei allen, mit alkalischen Kondensationsmitteln durchgeführten Reaktionen beobachten. Die Verwendung des Toluols an Stelle von Benzol, sowie eine Verlängerung der Rückflußdauer von 8 auf 24 Stdn. brachte nicht den gewünschten Erfolg. Auch durch Änderung der Molverhältnisse der einzelnen Komponenten wurden keine besseren Ergebnisse erzielt. Bei einigen Versuchen benutzten wir an Stelle des Bromessigesters β-Phenäthylbromid. Auch hierbei konnten wir nur wiederum das nicht umgesetzte Bromid aus der Reaktionsmasse herausdestillieren. Aus dem verbliebenen Rückstand konnte durch Sublimation eine geringe Menge des Ausgangsproduktes XIX erhalten

werden. Eine weitere Möglichkeit, die α-Stellung zu aktivieren, bestand in der Umsetzung mit Oxalsäuredimethylester und nachfolgender Decarbonylierung nach der Methode von W.E.Bachmann [44]. Fügt man das gelöste Keton zu einer Mischung aus Na-methylat und Oxalester in absol. Benzol - unter Durchleiten von trockenem Stickstoff - so tritt auch hier bereits nach kurzer Zeit eine Dunkelfärbung der Mischung ein. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir beim Ansäuern der wäßrigen Phase nicht den gewünschten Glyoxylester. Aus dem Rückstand der organischen Phase konnte ein Teil des Ketons zurückgewonnen werden.

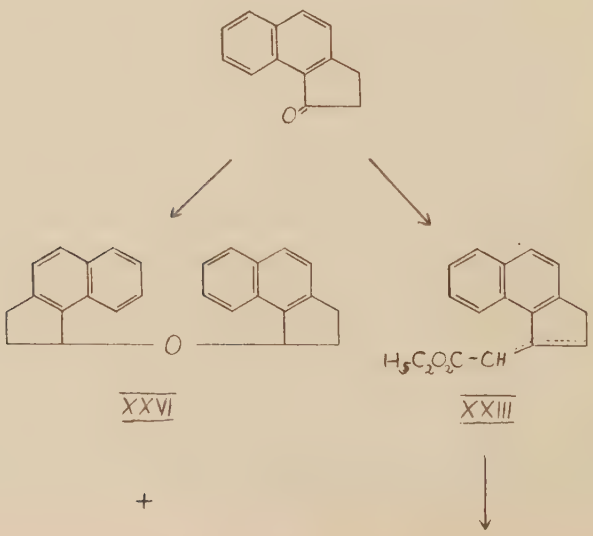
6,7-Benzindanyliden-(1)- bzw. 6,7-benzinden-(1)-essigsäure-(1)-äthylester (XXIII), 6,7-Aceperinaphthan (XXX) und 2-[6,7-Benzindanyl-(1)]-tetralon-(1) (XXXI)

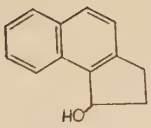
Für eine Synthese des Dehydro-steranthrens (J) und zur eindeutigen Darstellung des 6,7-Aceperinaphthans (L) schien das 6,7-Benzindan-on-(1) geeignet zu sein, da hier die beiden aromatischen Ringe E und F vorgebildet sind. Zur Darstellung größerer Mengen des Ketons mußten wir das 2-Brommethyl-naphthalin auf einem neuen Wege darstellen. Nach B.Chapmann und A.Williams [45] entsteht bei der Photobromierung des 2-Methyl-naphthalins das 2-Brommethyl-naphthalin in einer maximalen Ausbeute von 22 %. Aus diesem Grunde gingen wir von der β-Naphthoesäure aus, die wir durch Oxydation des 2-Acetyl-naphthalins darstellten. Durch Reduktion des β-Naphthoesäure-äthylesters mit $LiAlH_4$ in absol. Äther erhielten wir das 2-Hydroxymetnyl-naphthalin, welches durch Umsetzung mit PBr_3 in das 2-Brommethyl-naphthalin übergeführt wurde.

---

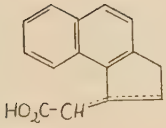
44) W.E.Bachmann u. D.G.Thomas, J.Amer.chem.Soc. 63,598(1941)
45) J.chem.Soc.[London] 1952, 5044

Das 6,7-Benzindan-on-(1) wurde mit Bromessigsäureäthylester nach Reformatzky umgesetzt, und der gebildete Hydroxyester dehydratisiert. Dabei entsteht in 69-proz. Ausbeute ein Gemisch aus 6,7-Benzindanyliden-(1)- und 6,7-benzinden-(1)-essigsäure-(1)-äthylester (XXIII). Die Hydrierung zum 6,7-Benzindan-essigsäure-(1)-äthylester gelang nicht. Wir versuchten sie mit 10- und 30-proz. Pd/Kohle sowie Adams-Katalysator (PtO_2) in absol. Äthanol bei Raumtemperatur und 40°. In allen Fällen wurde die berechnete Menge an Wasserstoff überhaupt nicht oder nur teilweise aufgenommen - auch nicht bei mehrstündigem Schütteln - so daß wir immer wieder unser Ausgangsprodukt zurückerhielten. Auch Essigester als Lösungsmittel führte nicht zum Ziel. Die Verseifung des Gemisches der ungesättigten Ester in die 6,7-Benzindanyliden-(1)- bzw. 6,7-benzinden-(1)-essigsäure-(1) (XXIV) mit methylalkoholischer Kalilauge führte zu einer Verharzung des Produkts. Nach der üblichen Aufarbeitung der Verseifung konnte durch Auskochen des Rückstandes mit 80-proz. Essigsäure eine geringe Menge an XXIV in Form schwach gelber Nadeln isoliert werden. Da auch die saure Verseifung mit verd. HCl (1:1) keine besseren Ausbeuten ergab, mußte dieser Weg aufgegeben werden.

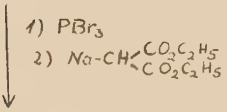


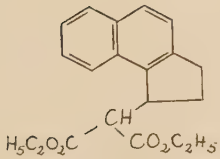


XXV

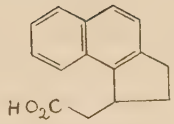


XXIV

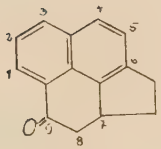




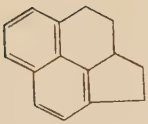
XXVII



XXVIII



XXIX



XXX (=L)

Eine andere Möglichkeit zur 6,7-Benzindan-essigsäure-(1) (XXVIII) zu gelangen, bot die Kondensation des 6,7-Benzindan-on-(1) mit Cyanessigsäuremethylester. Es wurde weder mit Benzol noch mit Toluol als Lösungsmittel eine Umsetzung erreicht. Die Ausgangsprodukte konnten quantitativ zurückgewonnen werden.

Zur weiteren Fortführung der Synthese wurde das 1-Hydroxy-6,7-benzindan (XXV) verwendet, das wir durch $LiAlH_4$-Reduktion des 6,7-Benzindan-on-(1) in 87-proz. Ausbeute er-

hielten. Eine eindeutige Reduktion des Ketons konnten wir erst erreichen, nachdem wir die Methode von F.Nystrom und G.Brown [46] anwendeten. Bei Durchführung der Reduktion in der üblichen Weise, durch Lösen des Ketons in absol. Tetrahydrofuran und Zutropfen zu einer Suspension von $LiAlH_4$ in absol. Äther, verläuft die Reaktion nicht einheitlich. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erhielten wir als Hauptprodukt eine Substanz, deren Analysenwerte auf den Di-[6,7-benzindanyl-(1)]-äther (XXVI) schließen lassen. Das Umsetzungsprodukt von XXV mit PBr_3 in absol. Äther - das 1-Brom-6,7-benzindan - wurde nicht kristallin erhalten, sondern sofort mit Na-malonester umgesetzt. Der gebildete Malonester XXVII lieferte nach der Verseifung mit methylalkoholischer KOH und anschließenden Decarboxylierung bei 190° die 6,7-Benzindan-essigsäure-(1) (XXVIII) vom Schmp. 100-102°. Der Ringschluß zum 9-Oxo-6,7-aceperinapntnan (XXIX) wurde mit wasserfreier Flußsäure durchgeführt. Durch Reduktion von XXIX nach Huang-Minlon erhielten wir das 6,7-Aceperinaphthan (XXX) in farblosen Blättchen vom Schmp. 102,5-103°.

Das IR- und UV-Spektrum des 6,7-Aceperinaphthans XXX

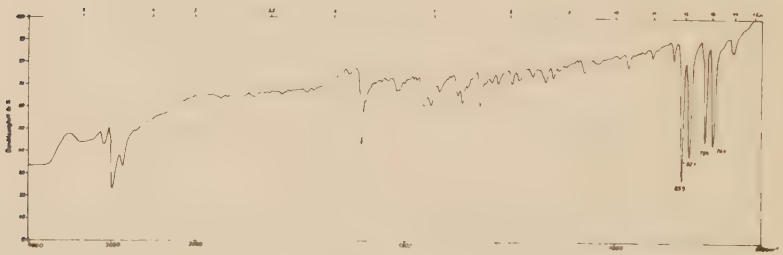


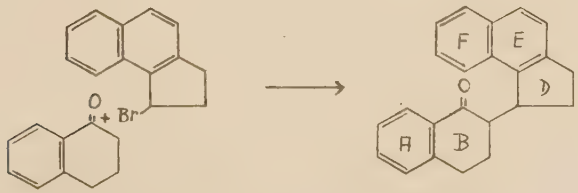
Abb. 1. IR-Spektrum des 6,7-Aceperinaphthans (2,1 mg) in 1 g KBr (fest)

46) J.Amer.chem.Soc. 69, 2549 (1947). Man gibt das Keton in die Hülse eines Heißextraktors und extrahiert es kontinuierlich mit Äther.

Abb. 2. UV-Spektrum von XXX in Äthanol 10^{-5} molar

stimmen im wesentlichen mit den von H.Dannenberg [31] gemessenen Spektren überein. Das IR-Spektrum (siehe Abb. 1) zeigt bei 11,92μ (839 cm^{-1}) und 12,18μ (821 cm^{-1}) zwei charakteristische Banden, die den γ-Schwingungen des aromatischen Systems zuzuordnen sind. Die beiden folgenden, etwas schwächeren Banden bei 12,77μ (784 cm^{-1}) und 13,09μ (764 cm^{-1}) könnten nach H.Dannenberg [31] für den im 6,7-Aceperinaphthan vorhandenen 1,2,3-trisubstituierten Benzolring charakteristisch sein. Die drei Maxima der Absorption des UV-Spektrums von XXX (in Äthanol) liegen bei 232 mμ, 291 mμ und 326 mμ (siehe Abb. 2).

Zur geplanten Darstellung des Dehydro-steranthrens wurde ebenfalls das rohe 1-Brom-6,7-benzindan als Ausgangsprodukt verwendet. Seine Umsetzung mit der Na-Verbindung des α-Te-



XXXI

tralons - hergestellt aus α-Tetralon und $NaNH_2$ - in absol. Toluol ergab das 2-[6,7-Benzindanyl-(1)]-tetralon-(1) (XXXI); die Ausbeuten betrugen aber nur 11,6 %. Versuche, sie zu verbessern, waren erfolglos.

Auch die Versuche, durch Reaktion der Ketogruppe mit dem Ring F den Ring C anzugliedern, verliefen negativ. Der Ringschluß wurde zuerst mit konz. H_2SO_4 bei -15° und Lösen des Ketons in absol. Äther versucht. Die Aufarbeitung zeigte aber, daß der Ringschluß nicht eingetreten war. Ähnlich verlief auch der Versuch, den Ringschluß mit einem Gemisch aus konz. H_2SO_4 und 88-proz. H_3PO_4 zu bewirken. Der Versuch, den Ringschluß durch Erhitzen des Ketons auf 60° mit 100-proz. Phosphorsäure zu erreichen, führte ebenfalls nicht zum Ziel. Eine weitere Möglichkeit bestand darin, das Keton durch Erhitzen i. Vak. bei 13 mm und 180° (1 1/2 Stdn.) mit einem Überschuß an P_2O_5 zu cyclisieren. Diese Methode benutzten J.Szmuskovicz und D.Bergmann [47] zur Darstellung des 1,2,5,6-Dibenzfluorens aus 2-[α-Naphthyl-methyl]-tetralon-(1). Aber auch hier hatten wir keinen Erfolg, es trat völlige Verkohlung des Ketons XXXI ein.

---

47) J.Amer.chem.Soc. 75, 353 (1953)

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L [x)]

Methyl-[m-xylyl]-malonsäure-diäthylester (I)

Zu 4,6 g granuliertem Natrium und 150 ccm absol. Toluol werden in einem 500-ccm-Kolben 40 g Methyl-malonsäure-diäthylester gegeben und 1 Stde. im Ölbad (140-150°) unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Nach kurzem Abkühlen fügt man eine Lösung von 37 g m-Xylylbromid [48)] in 50 ccm absol. Toluol hinzu und erhitzt 24 Stdn. unter Rückfluß. Man versetzt die erkaltete Reaktionsmasse mit 100 ccm Wasser, schüttelt kräftig durch, trennt die Toluolschicht ab, vereinigt die organischen Lösungen, die dann mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen werden. Es wird über Na_2SO_4 getrocknet, das Toluol im schwachen Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand fraktioniert; der farblose Ester destilliert bei Sdp.$_{12}$ 167-168°.

Ausb. 41,3 - 43,5 g (74,2 - 78 % d.Th.).

5,090 mg Substanz	12,890 mg CO_2		3,620 mg H_2O
$C_{16}H_{22}O_4$ (278,3)	Ber.	C 69,04	H 7,97
	Gef.	C 69,13	H 7,96

---

x) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert

48) Br.Radziszenski u. P.Wispek, Ber.dtsch.chem.Ges. 15, 1743 (1882)

Methyl-[m-xylyl]-malonsäure (II)

18 g KOH werden in einem 500-ccm-Rundkolben in 150 ccm Methanol gelöst; dazu gibt man 28 g I und erhitzt im Wasserbad 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach etwa 2 Stdn. beginnt die Ausscheidung des Di-kaliumsalzes. Man destilliert das Metnanol ab, löst das Salz in Wasser und säuert mit verd. H_2SO_4 an, wobei II neben K_2SO_4 ausfällt. Man äthert das Ganze 3 mal aus und trocknet über Na_2SO_4. Nach dem Abdestillieren des Äthers - zuletzt i. Vak. - bleibt II als farblose feste Substanz zurück und kann aus Benzol umkristallisiert werden; farblose Kristalle vom Schmp. 147-149° unter Decarboxylierung.

Ausb. 21 g (94 % d.Th.).

4,939 mg Substanz	11,770 mg CO_2		2,810 mg H_2O
$C_{12}H_{14}O_4$ (222,2)	Ber.	C 64,85	H 6,35
	Gef.	C 65,05	H 6,37

α-Methyl-β-[m-tolyl]-propionsäure (III)

22,2 g II werden in einem Rundkolben im Ölbad langsam auf 140-150° erhitzt; die CO_2-Abspaltung ist nach etwa 1 Stde. beendet. Anschließend wird im Claisenkolben fraktioniert; farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{13}$ 160-161° und charakteristischem Geruch nach Propionsäure.

Ausb. 17 g (95,4 % d.Th.).

4,564 mg Substanz	12,340 mg CO_2		3,290 mg H_2O
$C_{11}H_{14}O_2$ (178,2)	Ber.	C 74,13	H 7,92
	Gef.	C 73,81	H 8,07

β-Methyl-γ-[m-tolyl]-buttersäure (IV)

In einem 500-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr werden 50 ccm absol. Äther, 20 ccm frisch destilliertes Thionylchlorid und 25,4 g III gegeben. Man läßt unter mehrmaligem Umschütteln etwa 1 Stde. stehen und erhitzt anschließend 30 Min. im Wasserbad unter Rückfluß, um die

Reaktion zu vervollständigen. Dann werden der Äther und das überschüssige Thionylchlorid i. Vak. abgezogen, wobei die Wasserbadtemperatur nicht höher als 40° sein soll. Dann gibt man 10 ccm absol. Benzol hinzu und destilliert es anschließend i. Vak. wieder ab. Das Säurechlorid stellt eine gelbe Flüssigkeit dar, die sich beim Versuch sie zu destillieren bei 100° bereits zersetzt. Zur weiteren Umsetzung wird daher das Rohprodukt verwendet.

Man löst das Rohprodukt in 60 ccm absol. Äther und tropft es zu einer ätherischen Lösung von Diazomethan (hergestellt aus 40 g Nitrosomethylharnstoff, 400 ccm Äther und 120 ccm 40-proz. Kalilauge) unter Rühren bei einer Innentemperatur von 0-5°. Man rührt bei dieser Temperatur weitere 2 Stdn., läßt über Nacht stehen und destilliert dann den Äther unter vermindertem Druck ab, wobei das Diazoketon als gelbe Flüssigkeit zurückbleibt. Nach dem Lösen in 300 ccm Methanol wird bei 55-60° Wasserbadtemperatur eine kleine Menge einer frisch bereiteten Aufschlämmung von Silberoxyd in Methanol hinzugegeben, die man kurz zuvor durch Fällen von 40 ccm 10-proz. $AgNO_3$-Lösung mit 100 ccm 10-proz. NaOH, Absaugen, Waschen mit Wasser, Trocknen und Verrühren mit 100 ccm Methanol hergestellt hat. Man bemerkt sofort Stickstoffentwicklung; wenn sie nachläßt, fügt man weiter von der Ag_2O-Aufschlämmung hinzu und wiederholt dies, wenn erforderlich nach einiger Zeit nochmals. Man erhitzt das Ganze noch 2 Stdn. zum Sieden, setzt danach etwas Tierkohle zu und filtriert. Zu dieser schwach gelb gefärbten Lösung gibt man 20 g Ätzkali, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Man erhitzt im Wasserbad 4 Stdn. unter Rückfluß, destilliert das Methanol ab, nimmt in Wasser auf, und säuert mit verd. H_2SO_4 an. Die neben viel K_2SO_4 ölig ausfallende Säure wird ausgeäthert und die ätherische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wird i. Hochvak. destilliert; farbloses Öl vom $Sdp._{0,01}$ 125-128°.

Ausb. 22,5 g (82 % d.Th., bezogen auf III).

5,011 mg Substanz	13,710 mg CO_2	3,740 mg H_2O
$C_{12}H_{16}O_2$ (192,2)	Ber. C 74,97	H 8,39
	Gef. C 74,65	H 8,35

3,6-Dimethyl-tetralon-(1) (V)

In einem 500-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr werden 25 ccm absol. Äther, 8 ccm frisch destilliertes Thionylchlorid und 11,6 g IV gegeben. Die Aufarbeitung des Säurechlorids geschieht analog der des α-Methyl-β-[m-tolyl]-propionsäurechlorids.

Man löst das Rohprodukt in 60 ccm absol. Benzol, bringt alles in einen 500-ccm-Dreihalskolben, kühlt außen mit Eiswasser und tropft unter Rühren eine Lösung von 15 ccm $SnCl_4$ in 15 ccm absol. Benzol hinzu. Nachdem man 30 Min. bei dieser Temperatur weitergerührt hat, wird mit 50 ccm konz. HCl hydrolysiert und etwas Wasser hinzugesetzt, um die Emulsion, die sich gebildet hat, aufzuheben. Man trennt die organische Schicht ab, schüttelt die wäßrige Phase 2 mal mit Benzol aus und vereinigt die organischen Lösungsmittel. Nach dem Waschen mit Na_2CO_3-Lösung, gesättigter NaCl-Lösung, Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand über eine Kolonne rektifiziert.

Vorlauf: Sdp.$_{12}$ 90-120°; erste Fraktion: Sdp.$_{12}$ 121-142°, 2,8 g (29 % d.Th.) gelbe Flüssigkeit, die wir nicht als 3,8-Dimethyl-tetralon-(1) (VI) identifizieren konnten . Die Hauptfraktion vom Sdp.$_{12}$ 143-148° wird nach zweimaliger Destillation fest und stellt das gewünschte 3,6-Dimethyl-tetralon-(1) (V) dar. Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur zu schwach gelben Kristallen vom Schmp. 39-40° erstarrt.

Ausb. 6,3 g (60,5 % d.Tn.).

4,426 mg Substanz	13,380 mg CO_2	3,170 mg H_2O
$C_{12}H_{14}O$ (174,2)	Ber. C 82,72	H 8,10
	Gef. C 82,49	H 8,16

Oxim: 1 g V wird mit 1 g Hydroxylammoniumchlorid in 25 ccm trockenem Pyridin 2 1/2 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt; nach dem Abkühlen wird auf ein Gemisch aus 20 ccm konz. H_2SO_4 und Eis gegossen. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 80-proz. Methanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 151°.

4,731 mg Substanz	13,225 mg CO_2	3,320 mg H_2O
6,750 mg Substanz	0,451 ccm N_2	(28°, 740 mm)
$C_{12}H_{15}NO$ (189,2)	Ber. C 76,15	H 7,99 N 7,40
	Gef. C 76,31	H 7,85 N 7,38

1-Hydroxy-3,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (VII)

In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr werden 1 g gepulvertes $LiAlH_4$ in 30 ccm absol. Äther suspendiert. Unter Außenkühlung mit Eis läßt man eine Lösung von 10,4 g V in 30 ccm absol. Äther zutropfen und erhitzt anschließend 3 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird mit 5 ccm Wasser und 30 ccm 10-proz. H_2SO_4 zersetzt. Man trennt im Scheidetrichter, schüttelt die wäßrige Phase 2 mal mit Äther aus und vereinigt die ätherischen Lösungen. Nach dem Neutralwaschen mit $NaHCO_3$-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung trocknet man über Na_2SO_4 und destilliert den Äther ab, wobei VII als farbloses Produkt zurückbleibt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 40-60°) schmelzen die farblosen, seidig glänzenden Nadeln bei 92-93°.

Ausb. 8,8 g (83 % d.Th.).

4,588 mg Substanz	13,685 mg CO_2	3,710 mg H_2O
$C_{12}H_{16}O$ (176,2)	Ber. C 81,77	H 9,15
	Gef. C 81,43	H 9,05

2,7-Dimethyl-1,2-dihydro-naphthalin (VIII)

5 g VII werden mit 7,5 ccm Acetylchlorid im Wasserbad 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Acetylchlorids wird i. Vak. rektifiziert; farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Sdp.$_{12}$ 104-105°.

Ausb. 3,5 g (78 % d.Th.).

4,335 mg Substanz	14,460 mg CO_2		3,410 mg H_2O
$C_{12}H_{14}$ (158,2)	Ber. C 91,08	H 8,92	
	Gef. C 91,04	H 8,80	

2,7-Dimethyl-naphthalin (IX)

1 g VIII werden mit einer Spatelspitze 10-proz. Pd/Kohle versetzt und im KNO_3-Bad 1 Stde. auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kolbenrückstand mit Äthanol aufgekocht und von der Pd/Kohle abfiltriert. Das Äthanol wird abdestilliert und der Rückstand im Ölbad bei 80-90°/0,02 Torr sublimiert. Anschließend kristallisiert man aus 65-proz. Äthanol um, sublimiert erneut und kristallisiert noch zweimal aus 65-proz. Äthanol um; farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 96-98° [49].

Ausb. 750 mg (76 % d.Th.).

4,147 mg Substanz	13,990 mg CO_2		2,880 mg H_2O
$C_{12}H_{12}$ (156,2)	Ber. C 92,26	H 7,74	
	Gef. C 92,07	H 7,77	

---

49) R.Weißgerber u. O.Gruber [Ber.dtsch.chem.Ges. 52, 364 (1919)], sowie S.Baily, K.C.Bryant, R.A.Hancock, S.H. Morrell u. J.C.Smith [J.Ind.Petrol. 33, 503 (1947); C.A. 2594h (1948)] geben einen Schmp. von 96-97° (aus Äthanol) an.

2-Furfuryliden-3,6-dimethyl-tetralon-(1) (X)

11,2 g frisch destilliertes Furfurol und eine Lösung von 18 g V in 50 ccm Äthanol werden mit 2 ccm 8-proz. Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit wird sofort dunkelbraun und nach einigen Stunden scheiden sich schwach gelb gefärbte Nadeln ab. Man läßt 12 Stdn. stehen, saugt ab und wäscht mit wenig Äthanol. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 40-60°) schmelzen die gelben Nadeln bei 99-100°.

Ausb. 21,5 g (82 % d.Th.).

4,703 mg Substanz	13,950 mg CO_2		2,650 mg H_2O
$C_{17}H_{16}O_2$ (252,3)	Ber. C	80,92	H 6,39
	Gef. C	80,97	H 6,31

γ-Oxo-δ-[3,6-dimethyl-tetralon-(1)-yl-(2)]-valeriansäure (XI)

40 g X werden in 350 ccm Äthanol gelöst und mit 80 ccm konz. HCl im Ölbad (110-120°) 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. weitgehend abdestilliert und der dunkelbraune teerige Rückstand mit einer Mischung aus 100 ccm Eisessig, 200 ccm konz. HCl und 100 ccm Wasser 2 Stdn. ausgekocht. Die siedend heiße Lösung wird vom Rückstand dekantiert und mit Eis/NaCl gekühlt. Bei längerem Stehenlassen kristallisiert XI in gelben Kristallen aus. Nach dem Absaugen wird der Rückstand noch 3 mal mit der Mutterlauge ausgekocht, wobei jedesmal 20 ccm konz. HCl zugesetzt werden. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser erhält man noch einen geringen Anteil an XI. Die Rohausbeute beträgt 4,8 g. Aus 50-proz. Methanol kristallisiert die Säure mit einem Molekül Kristallwasser in schwach gelb gefärbten prismatischen Blättchen vom Schmp. 82-88°.

Rohausb. 4,8 g (10 % d.Th.).

4,438 mg Substanz	10,800 mg CO_2		2,880 mg H_2O
$C_{17}H_{20}O_4 \cdot H_2O$ (306,4)	Ber. C	66,65	H 7,24
	Gef. C	66,41	H 7,26

Erhitzt man die Substanz im Trockenkreuz i. Vak. 1 Stde. auf 110°, dann wird das Kristallwasser abgegeben. Die ölige Substanz wird beim Anreiben mit absol. Äther kristallin. Die schwach gelb gefärbten Kristalle schmelzen bei 82-85°.

4,561 mg Substanz	11,846 mg CO_2		2,873 mg H_2O
$C_{17}H_{20}O_4$ (288,3)	Ber. C 70,81		H 6,99
	Gef. C 70,91		H 7,04

4,10-Dimethyl-3,3a,4,5-tetrahydro-6,7-benzinden-(1,7a)-on-(2)-essigsäure-(1) (XII)

2 g XI werden in einer Lösung von 4 g KOH in 200 ccm Wasser im Ölbad 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Die zuerst ölig ausfallende Säure wird nach kurzer Zeit kristallin. Nach dem Absaugen kristallisiert man 3 mal aus 30-proz. Essigsäure um. Die schwach gelb gefärbten Nadeln schmelzen bei 213-215°.

Ausb. 1,4 g (80 % d.Th.).

4,768 mg Substanz	13,230 mg CO_2		2,820 mg H_2O
$C_{17}H_{18}O_3$ (270,3)	Ber. C 75,53		H 6,71
	Gef. C 75,48		H 6,57

4,10-Dimethyl-3a,4,5,7a-tetrahydro-6,7-benzindan-essigsäure-(1) (XIII) (roh)

2 g XII werden bei 50° in 70 ccm absol. Äthanol gelöst. Dazu gibt man 1 g Woodward-Katalysator und spült vor der Hydrierung die Schüttelente mit 500 ccm Wasserstoff durch. Bei 40° verläuft die H_2-Aufnahme gleichmäßig und ist nach etwa 3 Stdn. beendet (theor. Menge: 270 ccm, 760 mm; aufgenommene Menge: 300 ccm). Nach dem Abfiltrieren des Katalysators destilliert man das Lösungsmittel ab; es hinterbleibt ein schwach gefärbtes zähes Öl.

Rohausb. 1,6 g (80 % d.Th.).

1,6 g der rohen hydrierten Säure XII werden in 15 ccm Toluol gelöst und zu 5 g amalgamiertem Zink (Darstellung siehe S. 33) und 10 ccm konz. HCl gegeben. Dann wird das Ganze 36 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei in Abständen von 6 Stdn. 5 mal je 2,5 ccm konz. HCl zugegeben werden. Die Aufarbeitung geschieht wie bei der Darstellung von XVII. Die zurückbleibende, schwach gefärbte, ölige Säure wird als Rohprodukt weiterverarbeitet.

Rohausb. 1,1 g (72 % d.Th.).

2,8-Dimethyl-4,5,6,6a-tetrahydro-6,7-aceperinaphthan-on-(4) (XIV)

1 g rohe Säure XIII werden in einer Polyäthylenflasche mit 20 ccm wasserfreier Flußsäure versetzt und 24 Stdn. stehen gelassen. Man entfernt die Flußsäure mit einem Gebläse und neutralisiert anschließend mit gesättigter K_2CO_3-Lösung. Nach dem Aufnehmen in Äther wäscht man die ätherische Lösung mit gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert den Äther ab. Der Rückstand destilliert im Säbelkolben bei Sdp.$_{0,01}$ 135-140°; das gelb gefärbte Produkt kristallisiert beim Anreiben mit Äthanol. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 65-proz. Methanol schmelzen die schwach gelb gefärbten Kristalle bei 122-124°.

Ausb. 300 mg (32 % d.Th.).

Die auf diese Weise gereinigte Substanz lieferte keine stimmenden Analysenwerte. Erst durch Trennung mittels Dünnschichtchromatographie konnte die Substanz rein erhalten werden. Zu diesem Zweck wurden 9,8 mg XIV in Petroläther (Sdp. 40-60°) gelöst und mittels einer Kapillare gleichmäßig auf 6 Glasplatten mit Silicagel aufgetragen. Als Trennungsmittel dient ein Gemisch aus absol. Benzol und trockenem Chloroform (9:1). Es bilden sich zwei deutlich voneinander getrennte Zonen, von denen die oberste das Keton XIV darstellt (durch Besprühen mit einer verd. Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gibt nur die oberste Zone ein deutlich gefärbtes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon). Man schabt die oberste Zone ab und gibt das Ganze in eine unten ver-

schließbare Chromatographiersäule. Das Keton wird mit absol. Benzol eluiert und die schwach gelb gefärbte benzolische Lösung vorsichtig eingedampft. Hierbei entstehen 6 mg schwach gelb gefärbter Nadeln vom Schmp. 121-124°.

4,247 mg Substanz	13,105 mg CO_2	3,070 mg H_2O	
$C_{17}H_{20}O$ (240,3)	Ber. C 84,95	H 8,39	
	Gef. C 84,23	H 8,09	

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Ziegelrote, verfilzte Nadeln vom Schmp. 280° (Zers.) nach dreimaligem Umkristallisieren aus Pyridin/Äthanol (2:1).

4,193 mg Substanz	10,150 mg CO_2	2,110 mg H_2O	
5,336 mg Substanz	0,625 ccm N_2	(26°, 763 mm)	
$C_{23}H_{24}N_4O_4$ (420,5)	Ber. C 65,70	H 5,75	N 13,33
	Gef. C 66,06	H 5,63	N 13,42

3a,4,5,7a-Tetrahydro-6,7-benzindan-on-(2)-essigsäure-(1) (XV)

25 g 3,3a,4,5-Tetrahydro-6,7-benzinden-(1,7a)-on-(2)-essigsäure-(1) [50] werden in 250 ccm absol. Äthanol in der Wärme gelöst. Dazu gibt man 13 g Woodward-Katalysator und spült vor der Hydrierung die Schüttelente mit 500 ccm Wasserstoff durch. Bei 40-45° verläuft die Wasserstoffaufnahme gleichmäßig und ist nach etwa 2 - 3 Stdn. beendet (theor. Menge: 2,5 l /760 mm; aufgenommene Menge: 2,75 l). Nach dem Abfiltrieren des Katalysators destilliert man das Lösungsmittel ab; es hinterbleibt ein schwach gefärbtes zähes Öl, das beim Anreiben mit Äther/Petroläther (1:1) kristallisiert. Nach dem Absaugen wird 3 mal aus 30-proz. Essigsäure umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 151-152°.

Ausb. 20,4 g (81 % d.Th.).

4,870 mg Substanz	13,155 mg CO_2	2,810 mg H_2O	
$C_{15}H_{16}O_3$ (244,3)	Ber. C 73,75	H 6,60	
	Gef. C 73,73	H 6,46	

---

50) Hergestellt nach H.Dannenberg, Liebigs Ann.Chem. 585, 15 (1954)

3a,4,5,7a-Tetrahydro-6,7-benzindan-on-(2)-hydrazon-essigsäure-(1)-hydrazid (XVI)

1,5 g XV werden mit 3 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat und 10 ccm Äthanol 6 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Äthanols verbleiben farblose Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Propanol bei 152-153,5° schmelzen.

Ausb. 1 g (60 % d.Th.).

4,458 mg Substanz	10,760 mg CO_2		2,890 mg H_2O	
4,732 mg Substanz	0,852 ccm N_2		(29°, 753 mm)	
$C_{15}H_{20}N_4O$ (272,4)	Ber. C 66,15	H 7,40	N 20,57	
	Gef. C 65,87	H 7,25	N 20,17	

3a,4,5,7a-Tetrahydro-6,7-benzindan-essigsäure-(1) (XVII)

50 g Zinkplättchen, 2,5 g $HgCl_2$, 2,5 ccm konz. HCl und 50 ccm Wasser werden in einem 500-ccm-Rundkolben 5 Min. geschüttelt. Dann wird dekantiert, das amalgamierte Zink gut mit Wasser gewaschen und 40 ccm Wasser, 85 ccm konz. HCl, 90 ccm Toluol und 25 g XV hinzugegeben. Das Ganze wird hierauf 2 Tage unter Rückfluß erhitzt, wobei man in Abständen von 6 Stdn. 5 mal je 25 ccm konz. HCl zugibt. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, verdünnt auf das doppelte Volumen mit Wasser, trennt die organische Schicht ab und extrahiert die wäßrige Phase 3 mal mit Äther. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit etwas Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden i. Vak. abdestilliert und der Rückstand im Säbelkolben destilliert; farbloses zähes Öl vom $Sdp._{0,1}$ 170-171°.

Ausb. 19 g (80,5 % d.Th.).

4,860 mg Substanz	13,930 mg CO_2		3,500 mg H_2O	
$C_{15}H_{18}O_2$ (230,3)	Ber. C 78,23	H 7,88		
	Gef. C 78,24	H 8,06		

3a,4,5,7a-Tetrahydro-6,7-benzindan-essigsäure-(1)-äthylester (XVIII)

15 g XVII werden in 80 ccm absol. Äthanol und 3 ccm konz. H_2SO_4 gelöst und im Wasserbad 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird der Kolbeninhalt in das doppelte Volumen Wasser gegossen, die Esterschicht abgetrennt und die wäßrige Phase 2 mal ausgeäthert. Man vereinigt die organischen Lösungen, wäscht zuerst mit $NaHCO_3$-Lösung, dann mit gesättigter NaCl-Lösung neutral und trocknet über Na_2SO_4. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird i. Hochvak. destilliert; farblose Flüssigkeit vom Sdp.$_{0,01}$ 118-120°.

Ausb. 14,5 g (86 % d.Th.).

4,652 mg Substanz	13,495 mg CO_2		3,490 mg H_2O
$C_{17}H_{22}O_2$ (258,3)	Ber.	C 79,03	H 8,58
	Gef.	C 79,19	H 8,40

4,5,6,6a-Tetrahydro-6,7-aceperinaphthan-on-(4) (XIX)

22 g XVII werden in einer Polyäthylenflasche mit 250 ccm wasserfreier Flußsäure versetzt und 24 Stdn. stehengelassen. Nachdem man die Flußsäure mit einem Gebläse entfernt hat, wird mit gesättigter K_2CO_3-Lösung neutralisiert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Man wäscht mit gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4, zieht den Äther ab und destilliert den Rückstand im Säbelkolben; Sdp.$_{0,04}$ 124-136°. Die schwach gelb gefärbte Substanz erstarrt beim Abkühlen und wird dreimal aus 50-proz. Essigsäure umkristallisiert; gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 107-109° [51].

Ausb. 15 g (74 % d.Th.).

4,947 mg Substanz	15,450 mg CO_2		3,290 mg H_2O
$C_{15}H_{16}O$ (212,3)	Ber.	C 84,87	H 7,60
	Gef.	C 85,27	H 7,44

---

51) H.Dannenberg, Liebigs Ann.Chem. 585, 15 (1954), gibt einen Schmp. von 82° (aus Methanol) an.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Rote Blättchen vom Schmp. 257-259°, nach dreimaligem Umkristallisieren aus Pyridin/Äthanol (1:2).

4,195 mg Substanz	9,930 mg CO_2	1,960 mg H_2O
4,225 mg Substanz	0,539 ccm N_2	(25°, 739 mm)

$C_{21}H_{20}N_4O_4$ (392,4)	Ber.	C	64,27	H	5,14	N 14,28
	Gef.	C	64,60	H	5,23	N 14,22

4-Hydroxy-4,5,6,6a-tetrahydro-6,7-aceperinaphthan (XX)

Zu einer Suspension von 1 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran wird unter Eiskühlung eine Lösung von 3 g XIX in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran getropft und das Ganze im Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Zersetzen mit 5 ccm Wasser und 30 ccm 10-proz. H_2SO_4 wird die wäßrige Phase abgetrennt und 2 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit $NaHCO_3$-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Alkohol XX bleibt als schwach grün gefärbtes, festes Produkt zurück und kann aus Ligroin umkristallisiert werden. Nach 3 maligem Umkristallisieren aus Ligroin schmelzen die schwach gelb gefärbten Kristalle bei 119-121°.

Ausb. 2 g (66 % d.Tn.).

4,245 mg Substanz	13,050 mg CO_2			3,010 mg H_2O		
$C_{15}H_{18}O$ (214,3)	Ber.	C	84,07	H	8,47	
	Gef.	C	83,90	H	7,93	

Der Wasserstoffwert konnte auch nach 5 maligem Umkristallisieren aus Ligroin nicht besser erhalten werden (Schmp. 120-122°). Die Substanz enthält kein Ausgangsprodukt XIX mehr, denn die Probe mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin ist negativ.

5,032 mg Substanz	15,495 mg CO_2			3,510 mg H_2O		
$C_{15}H_{18}O$ (214,3)	Ber.	C	84,07	H	8,47	
	Gef.	C	84,07	H	7,81	

3,4-Aceperinaphthan (XXI) und 6,7-Aceperinaphthan (XXII)

700 mg XX werden mit 130 mg 30-proz. Pd/Kohle vermischt und zuerst im Ölbad 30 Min. auf 180° und anschließend im KNO_3-Bad 1 Stde. auf 270° erhitzt. Nach dem Abkühlen kocht man mit absol. Benzol kurz auf, filtriert von der Pd/Kohle ab und chromatographiert die tief dunkelgrüne Lösung an bas. Al_2O_3 (Woelm, Akt.-Stufe 1). Die Substanz wird dann mit absol. Benzol wieder eluiert. Nach dem Abdestillieren des Benzols bleibt das Gemisch der beiden Aceperinaphthane als schwach gelb gefärbte Kristalle zurück.

Ausb. 410 mg (64,6 % d.Th.).

Dann kristallisiert man aus Methanol um. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmelzen die schwach gelb gefärbten Nadeln des 3,4-Aceperinaphthans (XXI) bei 120,5-122° [52].

4,744 mg Substanz		16,075 mg CO_2		3,140 mg H_2O
$C_{15}H_{14}$	(194,3)	Ber. C 92,74	H 7,26	
		Gef. C 92,48	H 7,41	

Der nach dem Abdestillieren des Methanols aus den Mutterlaugen des 3,4-Aceperinaphthans erhaltene Rückstand wird im Ölbad bei 80-90°/0,01 Torr sublimiert und weist einen Schmp. von 75-85° auf. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die farblosen Kristalle des 6,7-Aceperinaphthans (XXII) bei 82-90° [52].

4,695 mg Substanz		15,905 mg CO_2		3,000 mg H_2O
$C_{15}H_{14}$	(194,3)	Ber. C 92,74	H 7,26	
		Gef. C 92,68	H 7,17	

Die Aceperinaphthane XXI und XXII, sowie das auf anderem Wege dargestellte 6,7-Aceperinaphthan (XXX) wurden mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie auf ihre Reinheit ge-

---

52) L.F.Fieser u. D.Jones, J.Amer.chem.Soc. 64, 1666 (1942), geben für XXI einen Schmp. von 121,4-122° (aus Ligroin) an. H.Dannenberg, Liebigs Ann.Chem. 585, 1 (1954), gibt für XXI einen Schmp. von 121-122° (aus Methanol) an, für XXII einen solchen von 83-85° (aus Methanol).

prüft. Zu diesem Zweck wurden die drei Kohlenwasserstoffe in Petroläther (Sdp. 40-60°) gelöst und nebeneinander auf eine Glasplatte mit Silicagel aufgetragen. Als Trennungsmittel wird ein Gemisch aus absol. Benzol und trockenem Chloroform (8:2) verwendet. Mit der UV-Lampe kann man nach erfolgter Trennung bei den Aceperinaphthanen XXI und XXII je zwei voneinander getrennte Zonen unterscheiden; XXX hingegen erweist sich als einheitlich.

6,7-Benzindanyliden-(1)- bzw. 6,7-benzinden-(1)-essigsäure-(1)-äthylester (XXIII)

Zu einer Lösung von 22 g 6,7-Benzindan-on-(1) [53] in 200 ccm absol. Benzol werden 20 g amalgamiertes Zink und eine Spur Jod gegeben. Man erhitzt im Wasserbad bis fast zum Sieden und tropft unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. 40 g Bromessigsäure-äthylester hinzu. Nach einigen Minuten verschwindet die Jodfarbe und es bildet sich ein eigelber Niederschlag. Nach 1 Stde. gibt man nochmals 12 g Zink mit einer Spur Jod hinzu und wiederholt dies noch einmal. Das Gemisch wird unter Rühren weitere 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, danach abgekühlt und mit Eisessig und verd. Salzsäure zersetzt. Nach dem Abtrennen der beiden Schichten schüttelt man die wäßrige Phase 2 mal mit Benzol aus, vereinigt die organischen Lösungen und wäscht zuerst mit verd. Ammoniak-Lösung, dann mit gesättigter NaCl-Lösung neutral. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 destilliert man das Lösungsmittel ab und versetzt den rohen Hydroxyester mit 50 mg p-Toluolsulfonsäure. Der ungesättigte Ester wird anschließend i. Hochvak. destilliert, wobei er als tief gelb gefärbte Flüssigkeit vom Sdp.$_{0,01}$ 148-149° übergeht und bei Raumtemperatur teilweise fest wird.

Ausb. 21 g (69 % d.Th.).

---

53) Hergestellt nach A.C.Cope, E.Meili u. H.Mac Dowell, J.Amer.chem.Soc. 78, 2551 (1956)

4,518 mg Substanz	13,325 mg CO_2		2,700 mg H_2O
$C_{17}H_{16}O_2$ (252,3)	Ber. C	80,92	H 6,39
	Gef. C	80,51	H 6,69

6,7-Benzindanyliden-(1)- bzw. 6,7-benzinden-(1)-essigsäure-(1) (XXIV)

Zu der Lösung von 25,2 g XXIII in 200 ccm Methanol werden 18 g Ätzkali gegeben, wobei sofort Dunkelfärbung auftritt. Nach 4-stdg. Erhitzen im Wasserbad unter Rückfluß wird analog der Säure II aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt eine zähe, braune Masse, aus der mit 80-proz. Essigsäure eine geringe Menge XXIV isoliert werden kann. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 80-proz. Essigsäure schmelzen die schwach gelb gefärbten Nadeln bei 153-155°.

4,675 mg Substanz	13,115 mg CO_2		2,230 mg H_2O
$C_{15}H_{12}O_2$ (224,3)	Ber. C	80,33	H 5,39
	Gef. C	79,95	H 5,58

1-Hydroxy-6,7-benzindan (XXV)

In einem Dreihalskolben mit Rührer und Heißextraktor werden 2 g gepulvertes $LiAlH_4$ in 350 ccm absol. Äther suspendiert. Man fügt in die Hülse des Extraktors 18,2 g 6,7-Benzindan-on-(1) und erhitzt im Wasserbad zum Sieden. Nach etwa 6 Stdn. hat sich das gesamte Keton gelöst, man entfernt den Heißextraktor und erhitzt noch eine weitere Stde. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen zersetzt man zuerst mit 5 ccm kaltem Wasser und dann mit 30 ccm 10-proz. NaOH. Der Niederschlag der anorganischen Hydroxyde wird abgesaugt und über Nacht mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen wäscht man mit gesättigter NaCl-Lösung neutral, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert den Äther ab. Der Alkohol XXV hinterbleibt als zähes Öl, welches beim Anreiben sofort erstarrt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ligroin schmelzen die farblosen Kristalle bei 90-92°.

Ausb. 16 g (87 % d.Th.).

4,631 mg Substanz	14,340 mg CO_2	2,770 mg H_2O	
$C_{13}H_{12}O$ (184,2)	Ber. C 84,75	H 6,57	
	Gef. C 84,50	H 6,69	

Führt man die Reduktion des 6,7-Benzindan-ons-(1) in absol. Tetrahydrofuran durch, so kann bei dieser Reduktion neben wenig XXV der Di-[6,7-benzindanyl-(1)]-äther (XXVI) entstehen. Die Trennung der beiden Substanzen erfolgt mit Ligroin; XXV löst sich sehr leicht in siedendem Ligroin, wogegen XXVI praktisch unlöslich ist. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol schmelzen die farblosen Nadeln des Äthers XXVI bei 212-214° unter Dunkelfärbung.

4,754 mg Substanz	15,495 mg CO_2	2,670 mg H_2O	
$C_{26}H_{22}O$ (350,4)	Ber. C 89,11	H 6,33	
	Gef. C 88,96	H 6,29	

6,7-Benzindanyl-(1)-malonsäure-diäthylester (XXVII)

In einem 250-ccm-Dreihalskolben werden zu einer mit Eiswasser gekühlten Suspension von 18,4 g XXV in 150 ccm absol. Äther unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 10 ccm PBr_3 langsam getropft. Nach kurzer Zeit wird die Lösung klar und nimmt eine leichte Gelbfärbung an. Man rührt unter Eiskühlung noch 1 1/2 Stdn., gießt auf Eis und trennt die organische Schicht ab. Die wäßrige Phase wird 2 mal mit Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Lösungen vereinigt. Man wäscht gut mit 10-proz. $NaHCO_3$-Lösung bis zur alkalischen Reaktion und dann mit gesättigter NaCl-Lösung neutral. Nach 15-min. Trocknen über Na_2SO_4 destilliert man den Äther im Wasserstrahlvakuum bei einer Wasserbadtemperatur von 30° ab. Das rohe Bromid raucht stark an der Luft und soll nach Möglichkeit sofort zur Umsetzung gebracht werden.

Man löst das Rohprodukt in 80 ccm absol. Benzol und tropft es zu einer mit kaltem Wasser gekühlten Lösung von Na-malonester (hergestellt aus 38 g Malonsäure-diäthylester, 6 g Na und 100 ccm absol. Äthanol). Das Ganze hält man un-

ter gelegentlichem Umschütteln 3 Tage im Eisschrank bei 0° und erhitzt anschließend unter Rühren im Wasserbad 2 Stdn. zum Sieden. Die organischen Lösungsmittel werden abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die organische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase 2 mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Malonesters wird im Hochvakuum destilliert. Man fängt die Fraktion von 154-167°/ 0,08 mm auf. Nach zweimaliger Destillation hat der schwach gelb gefärbte Ester den $Sdp._{0,05}$ 140-142°.

Ausb. 20 g (61,5 % d.Th.).

4,655 mg Substanz	12,635 mg CO_2		2,850 mg H_2O
$C_{20}H_{22}O_4$ (326,4)	Ber. C	73,60	H 6,79
	Gef. C	74,06	H 6,85

6,7-Benzindan-essigsäure-(1) (XXVIII)

Zu einer Lösung von 12 g KOH in 100 ccm Methanol fügt man 14 g XXVII und erhitzt im Wasserbad 4 Stdn. unter Rückfluß. Die Aufarbeitung geschieht wie bei II beschrieben. Die ausgefallene Malonsäure wird abgesaugt und im Trockenschrank bei 80° getrocknet; sie schmilzt bei 176-178° unter Decarboxylierung und Dunkelgrünfärbung.

Rohausb. 11 g (95 % d.Th.).

Man erhitzt 7 g Rohprodukt in einem Rundkolben im Ölbad 30 Min. auf 190°; die Substanz nimmt dabei eine dunkelgrüne Farbe an. Nach beendeter CO_2-Entwicklung wird in Aceton gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und abfiltriert. Die nach dem Abdestillieren des Acetons zurückbleibende Säure XXVIII wird aus 40-proz. Essigsäure umkristallisiert; die zuerst ölig ausfallende Substanz kristallisiert bei längerem Stehenlassen in farblosen Nadeln. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 40-proz. Essigsäure schmelzen die farblosen Nadeln bei 100-102°.

Ausb. 4,5 g (77 % d.Th.).

4,880 mg Substanz	14,150 mg CO_2	2,790 mg H_2O	
$C_{15}H_{14}O_2$ (226,3)	Ber. C 79,62	H 6,24	
	Gef. C 79.10	H 6,40	

9-Oxo-6,7-aceperinaphthan (XXIX)

2,5 g XXVIII werden in einer Polyäthylenflasche mit 25 ccm wasserfreier Flußsäure versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nachdem man mit Hilfe eines Gebläses die Flußsäure entfernt hat, wird mit gesättigter K_2CO_3-Lösung neutralisiert, der Rückstand in Benzol aufgenommen, die benzolische Lösung einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird XXIX im Hochvakuum bei 120°/0,1 mm sublimiert. Das gelb gefärbte Keton weist einen Rohschmelzpunkt von 143-148° auf. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmelzen die gelben Kristalle bei 147-149°.

Ausb. 2,1 g (91 % d.Th.).

4,692 mg Substanz	14,900 mg CO_2	2,380 mg H_2O	
$C_{15}H_{12}O$ (208,3)	Ber. C 86,51	H 5,81	
	Gef. C 86,64	H 5,68	

6,7-Aceperinaphthan (XXX)

480 mg sublimiertes Keton XXIX werden mit 3 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat, 30 ccm Diäthylenglykol (Kp. 250°) und 1 g KOH versetzt. Man erhitzt zuerst auf 160-170°, hält 1 1/2 Stdn. bei dieser Temperatur und entfernt dann den Kühler, um das überschüssige Hydrazinhydrat zu entfernen. Man steigert nun die Ölbadtemperatur im Verlaufe von 45 Min. so, daß die Innentemperatur der Mischung 195-200° beträgt. Dann werden nochmals 2 g KOH hinzugefügt und weitere 4 Stdn. im Ölbad bei 250° unter Rückfluß erhitzt, um das gebildete Hydrazon zu zersetzen. Nach dem Erkalten wird mit 30 ccm Wasser verdünnt, mit verd. HCl angesäuert und die abgeschiedenen Kristalle nach dem Absaugen sublimiert. Der Kohlenwasserstoff XXX sublimiert bei 120°/12 mm in farblosen

Blättchen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmelzen die farblosen Blättchen bei 102,5-103°.

Ausb. 300 mg (67 % d.Th.).

4,581 mg Substanz 15,540 mg CO_2 3,040 mg H_2O

$C_{15}H_{14}$ (194,3) Ber. C 92,74 H 7,26
Gef. C 92,60 H 7,43

Pikrat: Orangerote Nadeln vom Schmp. 147-149°.

3,275 mg Substanz 0,315 ccm N_2 (29°, 724 mm)

$C_{21}H_{17}N_3O_7$ (423,4) Ber. N 9,93 Gef. N 10,36

2-[6,7-Benzindanyl-(1)]-tetralon-(1) (XXXI)

In einem Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr) läßt man zu der Suspension von 6,7 g $NaNH_2$ in 60 ccm absol. Toluol unter Rühren und Durchleiten von trockenem Stickstoff die Lösung von 22 g α-Tetralon in 40 ccm absol. Toluol tropfen. Anschließend rührt man unter Durchleiten von Stickstoff bei einer Ölbadtemperatur von 80° etwa 20 Stdn., bis die NH_3-Entwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur läßt man dazu eine Lösung des rohen 1-Brom-6,7-benzindan (hergestellt aus 10 g XXV) in 60 ccm absol. Benzol tropfen. Nun rührt man weitere 36 Stdn. bei Raumtemperatur und danach 4 Stdn. bei 100°. Nach dem Abkühlen zersetzt man mit Wasser und verd. H_2SO_4, trennt die organische Schicht ab, schüttelt die wäßrige Phase 2 mal mit Toluol aus und vereinigt die organischen Lösungen. Nach dem Neutralwaschen - zuerst mit verd. NaOH, dann mit gesättigter NaCl-Lösung - trocknet man über Na_2SO_4. Die organischen Lösungsmittel werden abdestilliert und das überschüssige α-Tetralon im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird im Hochvakuum destilliert; zähes gelbes Öl vom Sdp.$_{0,01}$ 200-203°, das beim Lösen in Äthanol kristallisiert. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmelzen die farblosen Nadeln bei 124-127°.

Ausb. 2 g (11,6 % d.Th., bezogen auf XXV).

4,492 mg Substanz	14,545 mg CO_2		2,650 mg H_2O
$C_{23}H_{20}O$ (312,4)	Ber.	C 88,42	H 6,45
	Gef.	C 88,40	H 6,60

L e b e n s l a u f

Am 22. Juni 1936 wurde ich als zweiter Sohn des Goldschmiedemeisters Gottfried Neuner und dessen Ehefrau Rosa, geb. Stückl, in Bamberg geboren. Von 1942 bis 1946 besuchte ich die Volksschule in Bamberg. Im September 1946 wechselte ich an die Oberrealschule in Bamberg über, die ich im Juli 1954 mit der Reifeprüfung abschloß.

Im Wintersemester 1954/55 begann ich an der Phil.Theol. Hochschule Bamberg das Studium der Chemie. Nach dem zweiten Semester, im November 1955, führte ich an der Universität Erlangen-Nürnberg mein Studium fort, legte am 2. Juli 1957 das Vordiplom und am 7. Juli 1959 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Seit 1. Oktober 1959 war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt.

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN